

Attachment to  
Paper No. 3  
320, 273

29-096149 13	H03 J01	NIKN 11.08.87	H(1-F, 2-D4) J(1-E3E)
NIPPON KAIEN KK		*JO 1043-329-A	
11 08 87 JF 200333 (15.02.89) B01d-53/22			
<p>Sepp. gas mixt. contg. hydrogen, carbon mon:oxide and di:oxide etc. - by passing through 1st membrane module permeating higher b.pt. components and then through 2nd module mixt. C89-042499</p>			
<p>Sepr. of gas is carried using two different membranes in two stages comprising (a) passing a gas mixt. contg. at least one of H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CO and light hydrocarbons through the 1st membrane module which permeates higher b.pt. components faster than methane and (b) sepg. H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> or CO from the gas mixt. through the 2nd membrane module which permeates H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CO faster than the light hydrocarbons.</p> <p><u>The membrane of the 1st stage module is silicone or butadiene acrylonitrile type. The membrane of the 2nd stage module is cellulose acetate, polyimide or polysulphone type.</u></p> <p>ADVANTAGE - Adjustment of the dew pt. during sepr. of low volatile components from the gas mixt. is easier and heating and cooling pretreatment is eliminated. Productivity is increased and prodn. costs are reduced. (3pp Dwg.No.0/1)</p>			

© 1989 DERWENT PUBLICATIONS LTD.  
128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England  
US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,  
Suite 303, McLean, VA22101, USA  
Unauthorised copying of this abstract not permitted.

95155  
15151

Q  
124577  
329273

27-096149 13

H03 J01

NIPPON KAI AN KK

NIKN 11.08.87

\*JO 1043-329-A

H(-F, 2-D4) J(1-E3E)

11 08 87 JP 200333 (15.02.89) B01d-53/22

Sepp. gas mixt. contg. hydrogen, carbon mon:oxide and di:oxide etc. - by passing through 1st membrane module permeating higher b.pt. components and then through 2nd module mixt.

C89-042499

Sepp. of gas is carried using two different membranes in two stages comprising (a) passing a gas mixt. contg. at least one of H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CO and light hydrocarbons through the 1st membrane module which permeates higher b.pt. components faster than methane and (b) speg. H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> or CO from the gas mixt. through the 2nd membrane module which permeates H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CO faster than the light hydrocarbons.

The membrane of the 1st stage module is silicone or butadiene acrylonitrile type. The membrane of the 2nd stage module is cellulose acetate, polyimide or polysulphone type.

ADVANTAGE - Adjustment of the dew pt. during sepp. of low volatile components from the gas mixt. is easier and heating and cooling pretreatment is eliminated. Productivity is increased and prodn. costs are reduced. (3pp Dwg.No.0/1)

© 1989 DERWENT PUBLICATIONS LTD.  
128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England  
US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,  
Suite 303, McLean, VA22101, USA  
*Unauthorised copying of this abstract not permitted.*

95/55  
15/51

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-43329

Cl.<sup>4</sup>  
B 01 D 53/22

識別記号 庁内整理番号  
A-7824-4D

⑬ 公開 昭和64年(1989)2月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

発明の名称 2種類の膜によるガス分離方法

⑭ 特 願 昭62-200333

⑮ 出 願 昭62(1987)8月11日

発明者 加藤 守 孝 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社内  
発明者 井上 紀 夫 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社内  
出願人 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号  
代理人 弁理士 鈴江 武彦 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

2種類の膜によるガス分離方法

2. 特許請求の範囲

少なくとも $H_2$ 、 $CO_2$ 、 $CO$ のガスの何れかと軽質炭化水素ガスからなる混合ガスを、前記軽質炭化水素ガス中の高沸点成分をメタンより速く通過させる第1段膜モジュールに通過させた後、次いで、これを前記軽質炭化水素ガス成分より前記 $H_2$ 、 $CO_2$ 、 $CO$ のガスの方を速く通過させる第2段膜モジュールに通過させて、該 $H_2$ 、 $CO_2$ 、 $CO$ のガス何れかを前記混合ガスから分離することを特徴とする2種類の膜によるガス分離方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、天然ガスまたは消化ガス等の軽質炭化水素ガスと $CO_2$ ガス等の混合ガスから高沸点成分を除く第1段モジュールと $CO_2$ ガス等を容易に除去することができる第2段モジュールの2

種類の膜によるガス分離方法に関する。

〔従来の技術とその問題点〕

ガス分離膜を利用して天然ガスまたは消化ガス等の軽質炭化水素と $CO_2$ ガス等の混合ガスから $CO_2$ ガス等を除去する場合、ガス分離膜によって低沸点成分を除くと混合ガスの露点が低下するため、凝縮を起こし易い。

そのため前処理として混合ガスを加熱する。または、LTS (Low Temperature Separation) プロセス等によって、一旦混合ガスの温度を下げて高沸点成分を凝縮した後に、もとの温度に戻す等の方法によって、ガス分離膜へ導くガスの温度を露点より十分に高い温度にしているのが現状である。

これらの加熱またはLTSプロセスは、天然ガスの生産技術として数十年も前から使用されてきた信頼のできる技術であるが、加熱のためには熱交換器、熱媒ヒータ及び後段での高い沸点成分の除去用のセパレータ等が必要である。

また、LTSプロセスでは、膨張弁、セパレー

タ、熱交換器、ライコールジェネレータ等の設備が必要であり、このため膜プロセス本体の駆動部のない単純な運転の容易さの長所を生かしきれない問題がある。

本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、混合ガスから低沸点成分を除去する際に前処理として容易に低沸点成分を除去して露点調整を容易にし、設備の簡略化、生産性の向上及び生産コストの低減を達成した2種類の膜によるガス分離方法を提供するものである。

#### 【問題点を解決するための手段】

本発明は、少なくとも $H_2$ 、 $CO_2$ 、 $CO$ のガスの何れかと軽質炭化水素ガスからなる混合ガスを、前記軽質炭化水素ガス中の高沸点成分をメタンより速く通過させる第1段膜モジュールに通過させた後、次いで、これを前記軽質炭化水素ガス成分より前記 $H_2$ 、 $CO_2$ 、 $CO$ のガスの方を速く通過させる第2段膜モジュールに通過させて、該 $H_2$ 、 $CO_2$ 、 $CO$ のガス何れかを前記混合ガスから分離することを特徴とする2種類の膜による

ガス分離方法である。

ここで、軽質炭化水素ガス中の高沸点成分( $C_3$ 、 $C_4$ +)をメタンより速く通過させる第1段膜モジュールとしては、例えばシリコンやブタジエン-アクリロニトリル系のものを使用することができる。

また、軽質炭化ガス成分より前記 $H_2$ 、 $CO_2$ 、 $CO$ のガスの方を速く通過させる第2段膜モジュールとしては、例えば酢酸セルロース、ポリイミド、ポリスルホン系のものを使用することができる。

#### 【作用】

本発明にかかる2種類の膜によるガス分離方法によれば、被処理体の混合ガスを軽質炭化水素ガス中の高沸点成分をメタンより速く通過させる第1段膜モジュールに通過させた後、軽質炭化ガス成分より $H_2$ 、 $CO_2$ 、 $CO$ のガスの方を速く通過させる第2段膜モジュールに通過させて混合ガスから $CO_2$ ガス等を除去するので、混合ガスの加熱またはLTSプロセスのような前処理なしに

$CO_2$ ガス等を極めて容易に除去できるものである。

#### 【実施例】

以下、本発明の実施例について図面を参照して説明する。

図は、本発明の実施例を示す説明図である。この実施例は、第1段膜モジュール1にシリコン膜を使用し、第2段膜モジュール2に酢酸セルロース膜を使用してこれらを順次直列に接続し、この処理設備に $CO_2$ 濃度6.23vol%の天然ガスを通じて、 $CO_2$ 濃度2vol%パイプラインガスを得るものである。この場合の混合ガスの条件は、下記表に示す通りである。

ガスの種類 膜モジュールの種類 組成 [vol%]	天然ガス3		天然ガス5		通過ガス4		天然ガス6		通過ガス7	
	第1段		第1段		第2段		第2段		第3段	
$CO_2$	6.23	5.98	12.63	1.99	38.82					
$N_2$	2.20	2.27	0.50	2.38	1.35					
$H_2O$	0.10	0.08	1.10	0.00	0.55					
$C_1$	82.70	83.54	61.01	86.76	57.21					
$C_2$	5.26	5.12	9.00	5.32	1.80					
$C_3$	1.88	1.76	4.53	1.92	0.41					
$C_4$	0.93	0.79	4.47	0.89	0.04					
$C_5$	0.38	0.24	3.38	0.27	0.01					
$C_6+$	0.36	0.24	3.38	0.27	0.01					
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00					
流量 [ $Nm^3/D$ ]	100.000	96.300	3.700	85.800	10.500					
圧力 [kg/cm $^2$ ]	60.0	60.0	1.5	60.0	1.5					
温度 [°C]	35.0	32.5	32.5	27.0	27.0					

前記表に示す如く、第1段膜モジュール1に供給される天然ガス3の条件が、流量 $100,000\text{Nm}^3/\text{D}$ 、圧力 $60\text{kg}/\text{cm}^2\text{A}$ 、温度 $35^\circ\text{C}$ で、炭化水素、水の露点は共に $32^\circ\text{C}$ のとき、この天然ガス3が第1段膜モジュール1を通り、圧力 $1.5\text{kg}/\text{cm}^2\text{A}$ の透過ガス4側に $3,700\text{Nm}^3/\text{D}$ 流れると、残った天然ガス5の温度は、 $32.5^\circ\text{C}$ 、炭化水素分の露点は $22^\circ\text{C}$ 、水分の露点は、 $23^\circ\text{C}$ に夫々低下した。

次に、この第1段膜モジュール1に残った天然ガス5を第2段膜モジュール2で残った天然ガス6中の $\text{CO}_2$ 濃度が2volになるように圧力 $1.5\text{kg}/\text{cm}^2\text{A}$ の透過ガス7側に $10,500\text{Nm}^3/\text{D}$ 流すと、残った天然ガス6の温度は $27^\circ\text{C}$ 、炭化水素の露点は、 $25.6^\circ\text{C}$ 、水の露点は、 $-30^\circ\text{C}$ 以下に夫々低下した。

このことから炭化水素、水共に膜表面において結露しないことが確認できた。

ここで、もっと温度差に余裕をとりたい場合は、第1段膜モジュール1の透過ガス4の流量を増加すれば良い。例えば、透過ガス4の流量を $7,300$

$\text{Nm}^3/\text{D}$ にすると、炭化水素分の露点は $14^\circ\text{C}$ 、水分の露点は $12^\circ\text{C}$ に低下する。

また、この方法を用いると、流量が急に低下しても、第2段膜モジュール2での露点上昇以上に第1段膜モジュール1で露点が低下するので、第2段膜モジュール2内で結露を生じない利点がある。

なお、本発明方法は、軽質炭化水素ガスと水素または一酸化炭素との混合ガス系にも同様に適用でき、フィードガスの露点を下げて膜モジュール中での結露を抑えるのに有効なものがある。

#### [発明の効果]

以上説明した如く、本発明にかかる2種類の膜によるガス分離方法によれば、混合ガス中から低揮発成分を除去する際に露点調整を容易にして、混合ガスの加熱またはLTSプロセスのような前処理なしに $\text{CO}_2$ ガス等を極めて容易に除去し、工程の簡略化、生産性、生産コストの低減を達成できるものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

図は、本発明の実施例を示す説明図である。

1…第1段膜モジュール、2…第2段膜モジュール、3…天然ガス、4…透過ガス、5…第1段膜モジュールに残った天然ガス、6…第2段膜モジュールに残った天然ガス、7…透過ガス。

出願人代理人 弁理士 鈴江武彦

